

**PRIORITY  
DOCUMENT**

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)



REC'D 12 MAR 2003	
WIPO	PCT

**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung  
einer Patentanmeldung**

BEST AVAILABLE COPY

**Aktenzeichen:** 102 09 309.1  
**Anmeldetag:** 02. März 2002  
**Anmelder/Inhaber:** MTU Friedrichshafen GmbH,  
Friedrichshafen/DE  
**Bezeichnung:** Verfahren zur Inertisierung der Anoden von  
Brennstoffzellen  
**IPC:** H 01 M, C 25 B

**Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ur-  
sprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.**

München, den 09. Januar 2003  
**Deutsches Patent- und Markenamt**  
Der Präsident  
Im Auftrag

Jerofsky

MTU Friedrichshafen GmbH

Friedrichshafen, 28. Februar 2002

5

## ZUSAMMENFASSUNG

10 Es werden ein Verfahren zur Inertisierung sowie zum Schutz der Anoden von  
Brennstoffzellen, insbesondere von Hochtemperaturbrennstoffzellen, sowie eine  
Brennstoffzellenanordnung selbst beschrieben. Erfindungsgemäß ist es vorgesehen, dass  
den Anoden bei Betriebsunterbrechungen, wie bei Brenngasausfall, Not-Aus oder Standby-  
Betrieb Wasserdampf zugeführt wird und durch Anlegen einer externen Spannung an die  
15 Brennstoffzellen eine reduzierende Atmosphäre an den Anoden durch Elektrolyse  
geschaffen wird. Hierdurch ist eine Inertisierung der Brennstoffzellenanoden (2) möglich,  
ohne dass dafür eigens ein Spül- und Schutzgas vorgehalten werden muss. (Figur)

20

25

30

MTU Friedrichshafen GmbH

Friedrichshafen, 28. Februar 2002

5

### **Verfahren zur Inertisierung der Anoden von Brennstoffzellen**

10 Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Inertisierung der Anoden von Brennstoffzellen, insbesondere von Hochtemperaturbrennstoffzellen. Weiterhin betrifft die Erfindung eine Brennstoffzellenanordnung, insbesondere Hochtemperaturbrennstoffzellen, mit einer oder mehreren Brennstoffzellen, die jeweils eine Anode und eine Kathode aufweisen, und mit einem Anodeneingang zur Zuführung eines Anodengases zu den Anoden.

15

Bei Brennstoffzellen, zum Beispiel auch Schmelzkarbonatbrennstoffzellen, besteht eine Schwierigkeit darin, dass bei Unterbrechungen des normalen Betriebs, z.B. bei Brenngasausfall, bei Not-Aus oder beim Standby-Betrieb eine schnelle Inertisierung der Anoden erfolgen muss, um diese vor einer Beschädigung oder Zerstörung durch Oxidation zu schützen. Dies gilt insbesondere für Hochtemperaturbrennstoffzellen mit einer Betriebstemperatur ab 200°C. Bei bekannten Systemen ist es üblich, typischerweise Stickstoff als Spül- und Schutzgas zu verwenden. Wegen der benötigten Gasmengen ist es nötig, einen eigens hierfür vorgesehenen Stickstofftank vorzusehen, womit Kosten und Raumbedarf in beträchtlicher Höhe verbunden sind. Auch ist die zulässige Stillstandszeit auf die Reichweite des Spülgasvorrats begrenzt.

25

Aus dem japanischen Patentabstract 04004570 A ist eine Brennstoffzellenanordnung bekannt, bei der ein hauptsächlich Wasserstoff enthaltendes Standbygas zur Überwindung von Stillstandszeiten der Brennstoffzellenanordnung unter Beibehaltung der Betriebstemperatur der Brennstoffzellen verwendet wird. Dieses wird in einer Reformiereinrichtung erhalten, indem dieser das Brenngas in einer geringeren Menge als

30

zum Normalbetrieb zugeführt wird. Gleichzeitig wird ein weiteres Gas, welches Kohlendioxid und Wasserstoff enthält, in einer entsprechenden Strömungsrate den Kathoden zugeführt, um elektrische Energie zur Versorgung einer Heizeinrichtung zu erhalten. Weiterhin ist aus dem japanischen Patentabstract 04324253 A eine

- 5 Brennstoffzellenanordnung bekannt, bei der ein aus einem mit Stickstoff gemischten reduzierenden Gas bestehendes Standbygas verwendet wird, um bei Stillstandszeiten der Brennstoffzellenanordnung eine Oxidation der Anoden derselben zu verhindern.

- 10 Die Aufgabe der Erfindung ist es, ein Verfahren zur Inertisierung der Anoden von Brennstoffzellen anzugeben, bei dem ein Standbygas nicht eigens bevorratet werden muss. Weiterhin soll durch die Erfindung eine Brennstoffzellenanordnung geschaffen werden, bei welcher eine Inertisierung der Anoden möglich ist, ohne dass ein Standbygas eigens bevorratet werden muss.

- 15 Verfahrensmäßig wird die Aufgabe durch das im Anspruch 1 angegebene Verfahren gelöst.

Vorteilhafte Weiterbildungen des erfindungsgemäßen Verfahrens sind in den Ansprüchen 2 und 3 angegeben.

- 20 Vorrichtungsmäßig wird die Aufgabe durch die im Anspruch 4 angegebene Brennstoffzellenanordnung gelöst.

Vorteilhafte Weiterbildungen der erfindungsgemäßen Vorrichtung sind in den Ansprüchen 5 bis 9 angegeben.

25

Durch die Erfindung wird ein Verfahren zur Inertisierung der Anoden von Brennstoffzellen, insbesondere auch von Schmelzkarbonatbrennstoffzellen geschaffen. Erfindungsgemäß ist es vorgesehen, dass den Anoden der Brennstoffzellen Wasserdampf zugeführt und an die Anoden eine externe Spannung zur Erzeugung einer reduzierenden Atmosphäre an den

30 Anoden durch Elektrolyse angelegt wird.

Ein Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens ist es, dass eine Inertisierung der Brennstoffzellenanoden möglich ist, ohne dass eigens ein Spül- oder Schutzgas dafür vorgesehen werden muss. Ein weiterer Vorteil ist es, dass die überbrückbare Stillstandszeit nicht auf die Reichweite eines Gasvorrats beschränkt ist. Schließlich ist  
5 durch das erfindungsgemäße Verfahren ein aktiver Schutz der Brennstoffzellenanoden möglich.

Gemäß einer bevorzugten Weiterbildung des erfindungsgemäßen Verfahrens ist es vorgesehen, dass den Anoden zusätzlich zu dem Wasserdampf CO<sub>2</sub> zugeführt wird. Der  
10 Vorteil hiervon ist es, dass durch die zusätzliche Zuführung kleiner Mengen von CO<sub>2</sub> ein Schutz des Brennstoffzellenelektrolyten gegen eine Auflösung während des Brennstoffzellenstillstands gewährleistet ist.

Gemäß einer anderen vorteilhaften Weiterbildung des erfindungsgemäßen Verfahrens ist  
15 es vorgesehen, dass zur sofortigen Inertisierung der Anoden zunächst hauptsächlich CO<sub>2</sub> zugeführt wird, und dass die Menge des zugeführten CO<sub>2</sub> dann mit zunehmender Zuführung von Wasserdampf vermindert wird. Hierdurch wird ein sofortiger Schutz der Anoden gewährleistet, bis der Wasserdampf in ausreichender Menge zur Verfügung steht.

20 Weiterhin wird durch die Erfindung eine Brennstoffzellenanordnung, insbesondere auch Schmelzkarbonatbrennstoffzellenanordnung, mit einer oder mehreren Brennstoffzellen, die jeweils eine Anode und eine Kathode aufweisen, und mit einem Anodeneingang zur Zuführung eines Anodengases zu den Anoden geschaffen. Erfindungsgemäß ist zur Inertisierung der Anoden eine Wasserdampferzeugungseinrichtung zur Zuführung von  
25 Wasserdampf zu den Anoden vorgesehen, und die Anoden sind zur Erzeugung einer reduzierenden Atmosphäre an denselben mit einer externen Spannungsquelle verbindbar.

Die Vorteile sind die gleichen, wie bereits oben im Zusammenhang mit dem erfindungsgemäßen Verfahren angegeben.

30

Gemäß einer vorteilhaften Weiterbildung der erfindungsgemäßen Brennstoffzellenanordnung ist es vorgesehen, dass den Anoden zusätzlich zu dem Wasserdampf CO<sub>2</sub> zuführbar ist.

- 5    Gemäß einer anderen vorteilhaften Weiterbildung der erfindungsgemäßen Brennstoffzellenanordnung ist es vorgesehen, dass zur sofortigen Inertisierung der Anoden diesen zunächst hauptsächlich CO<sub>2</sub> zuführbar ist, wobei die Menge des zugeführten CO<sub>2</sub> dann mit zunehmender Zuführung von Wasserdampf vermindert wird.

- 10   Vorteilhafterweise kann die Wasserdampferzeugungseinrichtung zur Zuführung des Wasserdampfes zu den Anoden mit dem Anodeneingang verbunden sein.

Gemäß einer vorteilhaften Ausführungsform der erfindungsgemäßen Brennstoffzellenanordnung ist es vorgesehen, dass die

- 15   Wasserdampferzeugungseinrichtung einen Katalysator enthält.

Schließlich ist es gemäß einer vorteilhaften Weiterbildung der erfindungsgemäßen Brennstoffzellenanordnung vorgesehen, dass die Wasserdampferzeugungseinrichtung gleichzeitig der Erzeugung des den Anoden zusätzlich zugeführten CO<sub>2</sub> dient.

20

Im folgenden werden Ausführungsbeispiele der Erfindung anhand der Zeichnung erläutert.

- Die Figur zeigt ein vereinfachtes Blockdiagramm einer Brennstoffzellenanordnung gemäß einem Ausführungsbeispiel der Erfindung, bei dem das erfindungsgemäße Verfahren zur Inertisierung der Anoden von den Brennstoffzellen, wie auch die erfindungsgemäße Brennstoffzellenanordnung verwirklicht sind.
- 25

- In der Figur bedeutet das Bezugszeichen 1 insgesamt eine Brennstoffzellenanordnung, insbesondere eine Schmelzkarbonatbrennstoffzellenanordnung, die eine oder mehrere Brennstoffzellen 2 umfasst. In der Figur ist mit dem Bezugszeichen 2 eine Anzahl von in Form eines Brennstoffzellenstapels angeordneten Brennstoffzellen angedeutet. Die
- 30

Brennstoffzellen 2 enthalten jeweils eine Anode und eine Kathode, die in der Figur nicht  
eigens dargestellt sind, ebenso wenig wie eine zwischen den Anoden und Kathoden  
vorgesehene Elektrolytmatrix. Weiterhin umfasst die Brennstoffzellenanordnung 1 einen  
Brenngaseingang 3 zur Zuführung eines Anodengases oder Brenngases zu den Anoden und  
5 einen Kathodeneingang 4 zur Zuführung eines Kathodengases zu den Kathoden der  
Brennstoffzellen 2.

Weiterhin enthält die Brennstoffzellenanordnung 1 eine Einrichtung 5, 6 zur Aufbereitung  
des dem Anodengaseingang zuzuführenden Anodengases. Diese umfasst eine  
10 Brenngasaufbereitungseinrichtung 5 und eine Wasserdampferzeugungseinrichtung 6 und  
dient der Aufbereitung des Brenngases unter Zuführung eines brennbaren Gases und von  
Luft oder einem anderen sauerstoffhaltigen Gas.

Die Brennstoffzellenanordnung 1 enthält ferner eine Spannungsquelle 7 zur Erzeugung  
15 einer externen Spannung, die an die Anoden angelegt wird, um durch Elektrolyse eine  
reduzierende Atmosphäre an den Anoden zu erzeugen.

Aus dem brennbaren Gas und der Luft oder dem sauerstoffhaltigen Gas wird auf  
katalytischem Wege Wasserdampf und Kohlendioxid erhalten. Dazu können die  
20 Brenngasaufbereitungseinrichtung 5 und/oder die Wasserdampferzeugungseinrichtung 6  
einen Katalysator enthalten.

Zur Inertisierung der Anoden der Brennstoffzellen 2 bei Betriebszuständen, die nicht den  
Normalbetrieb der Brennstoffzellenanordnung darstellen, zum Beispiel bei Brenngasausfall,  
25 Not-Aus oder Standby-Betrieb wird den Anoden der Brennstoffzellen Wasserdampf  
zugeführt und an den Anoden durch Elektrolyse eine reduzierende Atmosphäre erzeugt.

Zur Inertisierung der Anoden der Brennstoffzellen 2 kann diesen zusätzlich zu dem  
Wasserdampf CO<sub>2</sub> zugeführt werden. Dieses CO<sub>2</sub> kann zusammen bzw. gleichzeitig mit  
30 dem Wasserdampf in der Wasserdampferzeugereinrichtung 6, insbesondere auf  
katalytischem Wege, erzeugt werden.

Zur sofortigen Inertisierung der Anoden kann zunächst hauptsächlich CO<sub>2</sub> zu den Anoden zugeführt und die Menge des zugeführten CO<sub>2</sub> dann mit zunehmender Zuführung von Wasserdampf vermindert werden.

5

10

15

20

25

30



MTU Friedrichshafen GmbH

Friedrichshafen, 28. Februar 2002

5

### PATENTANSPRÜCHE

- 10 1. Verfahren zur Inertisierung der Anoden von Brennstoffzellen, insbesondere von Hochtemperaturbrennstoffzellen, dadurch gekennzeichnet, dass den Anoden der Brennstoffzellen Wasserdampf zugeführt und an die Brennstoffzellen eine externe Spannung zur Erzeugung einer reduzierenden Atmosphäre an den Anoden durch Elektrolyse angelegt wird.
- 15 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass zusätzlich zu dem Wasserdampf den Anoden CO<sub>2</sub> zugeführt wird.
- 20 3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass zur sofortigen Inertisierung der Anoden zunächst hauptsächlich CO<sub>2</sub> zugeführt wird, und dass die Menge des zugeführten CO<sub>2</sub> dann mit zunehmender Zuführung von Wasserdampf vermindert wird.
- 25 4. Brennstoffzellenanordnung, insbesondere Hochtemperaturbrennstoffzellenanordnung, mit einer oder mehreren Brennstoffzellen (2), die jeweils eine Anode und eine Kathode aufweisen, und mit einem Anodeneingang (3) zur Zuführung eines Anodengases zu den Anoden, dadurch gekennzeichnet, dass zur Inertisierung der Anoden eine Wasserdampferzeugungseinrichtung (6) zur Zuführung von Wasserdampf zu den Anoden vorgesehen ist, und dass die Anoden zur Erzeugung einer
- 30 reduzierenden Atmosphäre an denselben mit einer externen Spannungsquelle (7) verbindbar sind.

5. Brennstoffzellenanordnung nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass zusätzlich zu dem Wasserdampf den Anoden CO<sub>2</sub> zuführbar ist.

5 6. Brennstoffzellenanordnung nach Anspruch 4 oder 5, dadurch gekennzeichnet, dass zur sofortigen Inertisierung der Anoden diesen zunächst hauptsächlich CO<sub>2</sub> zuführbar ist, wobei die Menge des zugeführten CO<sub>2</sub> dann mit zunehmender Zuführung von Wasserdampf vermindert wird.

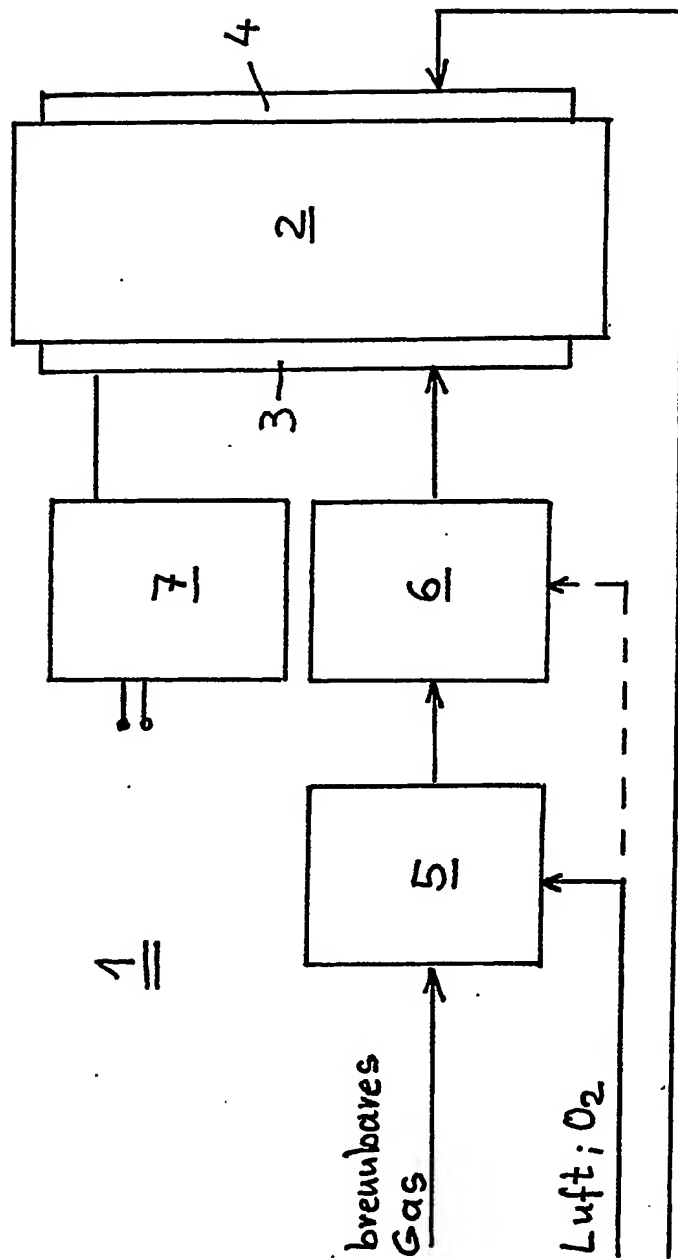
10 7. Brennstoffzellenanordnung nach Anspruch 4, 5 oder 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Wasserdampferzeugungseinrichtung (6) zur Zuführung des Wasserdampfes zu den Anoden mit dem Anodeneingang (3) verbunden ist.

15 8. Brennstoffzellenanordnung nach einem der Ansprüche 4 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Wasserdampferzeugungseinrichtung (6) einen Katalysator enthält.

20 9. Brennstoffzellenanordnung nach einem der Ansprüche 4 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Wasserdampferzeugungseinrichtung (6) gleichzeitig der Erzeugung des den Anoden zusätzlich zugeführten CO<sub>2</sub> dient.

25

30



Figur